

AD

10/585,804

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-2338

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)1月8日

C 22 C 1/09

G  
B7727-4K  
7727-4K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑮ 発明の名称 複合強化合金及びその製造法

⑯ 特 願 平1-134703

⑰ 出 願 平1(1989)5月30日

⑱ 発 明 者 上 西 昇 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑲ 発 明 者 武 田 義 信 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑳ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

複合強化合金及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 20 vol%以上が直径0.4 $\mu$ m以下である粒度分布を持つ酸化物粒子0.3~5 wt%含む酸化物分散強化合金中に、直径が10 $\mu$ m以上の炭素繊維、炭化ケイ素ウイスカ、窒化ケイ素ウイスカ、又はこれらにB又はB<sub>2</sub>Cを化学蒸着させた繊維を3~35 vol%含むことを特徴とする複合強化合金。
- (2) 酸化物粒子がY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はそれらの複合酸化物である請求項(1)記載の複合強化合金。
- (3) 酸化物粒子分散強化合金のマトリックスがNi合金、純Cu、Al合金又はTi合金である請求項(1)、(2)記載の複合強化合金。
- (4) 20 vol%以上が直径0.4 $\mu$ m以下である粒度分布を持つ酸化物粉末を用いてメカニカルアロイング法により作成した該酸化物粒子を0.3~5 wt%含むメカニカルアロイング粉

末と、直径10 $\mu$ m以上の炭素繊維、炭化ケイ素ウイスカ、窒化ケイ素ウイスカ、又はこれらにB又はB<sub>2</sub>Cを化学蒸着させた繊維を3~35 vol%となるように混合し、前記メカニカルアロイング粉末の融点の1/2以上の温度において熱間押出することを特徴とする複合強化合金の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、繊維により複合強化された酸化物分散強化合金及びその製造法に関する。

## 〔従来の技術〕

従来、高強度の金属材料には、析出物を金属マトリックス中に分散させたいわゆる析出強化型金属がある。

この析出物は金属材料の高強度化に寄与するため、多くの金属材料では、この析出物を金属マトリックス中に分散させた析出強化型の金属となっている。

ところで、近年の金属材料の高強度化に伴っ

て、セラミックス粒子 ( $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 等) を金属マトリックス中に分散させたいわゆる ODS 合金の研究開発が盛んになって来ている。

ODS 合金は、粒子径が  $0.4\mu\text{m}$  以下、より望ましくは  $200\sim600\text{\AA}$  のセラミックス粒子を、金属マトリックス中に分散させて強度を高めたものである。

一般に、セラミックス粒子は、高強度であり、また高温 ( $>1000^\circ\text{C}$ ) においても高強度を有するため、金属材料に分散させていた従来の析出物に代わって、金属材料マトリックスをより強化するための、より有望な分散物として期待されている。

金属マトリックス中に分散された析出物やセラミックス粒子は、該金属マトリックス中の転位運動を抑制する作用があり、これによって金属マトリックスを強化させる効果を奏する。

このように、従来の ODS 合金は、金属マトリックスを強化させる作用を有しており、これにより多くの合金、例えば Cu、Al、Ni 系の合金

が強化され、高強度 ODS 合金としての研究開発、用途の開発等が行われている。

一方、従来から、金属中にウイスカや SiC 等の高強度繊維を配合して金属材料を強化する金属の複合材料強化技術も行われている。

この技術は、ODS 合金のように金属マトリックスを強化するものとは違い、高強度のウイスカや SiC 等を軟らかい金属マトリックス中に含ませることにより、高強度のウイスカや SiC と軟らかい金属マトリックスとの中間の強度を持たせるものである。

材料の強化法から見れば、マトリックスの強化ではなく、材料の構造力学的な強化法と言えるものである。

その証明の 1 つは、材料物性 (材料硬度や強度等) 値に複合則が成立することである。

すなわち、

$$\sigma = \sigma_A f_A + \sigma_B f_B \quad (1)$$

(ここで、 $\sigma$  は複合材の強度、 $\sigma_A$  と

$\sigma_B$  は夫々 A 材と B 材の強度や硬度、

$f_A$  と  $f_B$  は夫々 A 材と B 材の体積率) の式が成立する。

(発明が解決しようとする課題)

ところで、最近の技術の高度化に伴い、高機能部品の作成の必要性が生じている。

このような高機能部品の作成のためには、前述の ODS 合金、あるいは金属と高強度繊維との複合材料でさえも強度が不十分であり、更に金属材料の高強度化が要求され、この要求に対応するために、より新しい材料開発の必要性が生じている。

本発明は、このような必要性に応えるべくなされたもので、ODS 合金を高強度繊維により強化し、より高強度化した合金を提案することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

上記目的を、本発明では、20 vol% 以上が直径  $0.4\mu\text{m}$  以下である粒度分布を持つ酸化物粒子を 0.3~5 wt% 含む酸化物分散強化合金中に、直径が  $10\mu\text{m}$  以上の炭素繊維、炭化ケイ

素ウイスカ、窒化ケイ素ウイスカ、又はこれらに B 又は B<sub>2</sub>C を化学蒸着させた繊維を 3~35 vol% 含むことを特徴とする複合強化合金により達成する。

また、本発明は、20 vol% 以上が直径  $0.4\mu\text{m}$  以下である粒度分布を持つ酸化物粉末を用いてメカニカルアロイング法により作成した該酸化物粒子を 0.3~5 wt% 含むメカニカルアロイング粉末と、直径が  $10\mu\text{m}$  以上の炭素繊維、炭化ケイ素ウイスカ、窒化ケイ素ウイスカ、又はこれらに B 又は B<sub>2</sub>C を化学蒸着させた繊維を 3~35 vol% となるように混合し、上記メカニカルアロイング粉末の融点の  $1/2$  以上の温度において熱間押出することを中心とする複合強化合金の製造法に関する。

(作用)

ところで、前述の ODS 合金の概念と、高強度繊維と金属との複合強化材料の概念を単に結び付けるといような発想では高強度化は実現しなかった。

その理由の一つは、ODS合金中の酸化物及び繊維の大きさの制御が充分なされていない点を挙げることができる。

また、他の理由は、この2つの概念を結び付けて材料設計を行うと言う発想がない点を挙げることができる。

本発明では、酸化物及び繊維の大きさを充分制御し、またその配合割合等も充分考慮した設計として、従来のODS合金、繊維強化複合材料では得ることのできない高強度の合金を提供するものである。

本発明は、金属としてODS合金を用い、該合金を繊維で複合させて強化するものである。

すなわち、前記(1)式のA材としてODS合金を用い、B材としてSiCウイスカ等の高強度繊維を用いるのである。

本発明では、前述のように、ODS合金におけるマトリックスの転位運動の抑制により強化を行う酸化物の大きさと、複合材料における構造力学的な作用により強化を行うウイスカ等の

繊維状物の大きさの制御が1つの技術上のポイントになる。

研究の結果、ODS合金中の酸化物の大きさは、その20 vol%以上が直径 $0.4\mu\text{m}$ 以下の大きさであることが重要である。

直径が $0.4\mu\text{m}$ より大きい酸化物であると、ODS合金としての本来の性能が十分に発揮できない。なぜなら材料を変形した際に起こる転位運動の酸化物によるピンニングが十分でなくなるからである。

直径 $0.4\mu\text{m}$ 以下の小粒径の酸化物であっても、その量が20 vol%未満であると、酸化物粒子間距離が大きくなり過ぎ、ODS合金として不適となり、所期の強度を得ることができない。この理由もまた上述の転位の酸化物によるピンニングが十分に起きなくなるからである。

また、繊維状物の大きさは、直径 $10\mu\text{m}$ 以上であることが重要である。直径 $10\mu\text{m}$ 未満であると、ODSの強化繊維物としての効果が十分でないからである。

以上述べた酸化物の粒径や繊維状物の大きさについての説明は、いずれもその範囲を超えても本発明の効果が全くなくなるといった性質のものではないが範囲内であることが望ましい。

上記のような大きさの酸化物と繊維状物を、酸化物は0.3~5 wt%、繊維状物は3~35 vol%の範囲から、その用途に応じて選択し、配合する。

但し、酸化物の量が0.3wt%未満であると、酸化物粒子間の距離が大きくなり過ぎODS合金として不適となり、5wt%よりも多いとメカニカルアロイ粉末が細くなり過ぎ、酸素による汚染が多くなってメカニカルアロイ粉末を固化成形した材料の延性に悪影響を及ぼす場合が多い。

また、繊維状物の量は、3 vol%未満であると少な過ぎて繊維状物を配合する意味がなくなり、35 vol%より多くてもODS合金中に繊維を均一に分散させることが難しくなるだけである。またODSよりも繊維の特性の影響が強

くなり酸化物を含むODS合金と複合化させた利点が少なくなる。

以上のように、酸化物及び繊維状物の大きさ及び配合比率は、主に強度向上のためであるが、他の必要特性と併せて考慮することが好ましい。例えば、強度と共に延性を特に必要とする場合には酸化物量や繊維状物の配合比率は少ない方が良く酸化物や繊維状物は強度以外の特性にも影響すると思われる。

また、本発明方法では、ODS合金を、いわゆるメカニカルアロイング法(以下MA法)によりメカニカルアロイング粉末(以下MA粉末)を作成し、該粉末を押出して作成する。

このODS合金に繊維状物を含有させるために、上記押出に先立って、MA粉末と繊維状物を上記の配合比率で混合しておけばよい。

更に、本発明において、酸化物粒子としては、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 等を使用することができる。

中でも $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 又はそれらの複合酸化物

を使用することが好ましい。

何故なら、高温( $>1000^{\circ}\text{C}$ )においても分解しない安定な酸化物であり、比較的安価な粉末であるからである。 $\text{Y}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の複合酸化物はMA法中に生成するもので $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のほかにはいくつかの種類が生成する。

また、本発明において、複合強化合金のマトリックスとしては、Ni合金、純Cu、Al合金、Ti合金が好適である。これらの合金系では $\text{Y}_2\text{O}_3$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ を分散させたODSが知られており、これらのODSを複合化させることによりさらに高強度化を達成することができる。

#### [実施例]

##### 実施例1

50 vol%、30 vol%、10 vol%が直径 $0.4\mu\text{m}$ 以下である粒度分布を持つ3種の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末を3 wt%、6 wt%含むNi合金(Ni-20Cr-0.6Al-0.3Ti)、純Cu(純度 $>99\%$ )、Al合金(Al-6Zn-2.1Mg-0.2Cu)、Ti合金(Ti-6Al-4V)を、MA法によりアトライタを用いて作成した。

距離が $100\text{nm}$ 以上もあり、ODS合金としては不敵であった。(酸化物粒子間距離が大き過ぎると、材料の変形に伴う転位の動きを効果的に止めることができない為強度が低くなり高強度を有すべきODS合金としては適さない)

一方、直径 $0.4\mu\text{m}$ 以下の $\text{Y}_2\text{O}_3$ を50 vol%、30 vol%含むものでは、いずれも $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粒子間の距離が $10\text{nm} \sim 70\text{nm}$ と好ましく、ODS合金として好適であった。

また、直径 $0.4\mu\text{m}$ 以下の粒径の $\text{Y}_2\text{O}_3$ を50 vol%、30 vol%含む $\text{Y}_2\text{O}_3$ を3 wt%と、15 vol%の直径 $74\mu\text{m}$ のSiC ウイスカ、SiN ウイスカとを含む上記いずれの押出材も、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、SiC ウイスカ、SiN ウイスカを含まない上記Ni合金、純Cu、Al合金、Ti合金押出材の強度より、20~83%も高い強度を示すことが明らかとなった。

なお、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ は上記Ni合金、Al合金、Ti合金中において、その全てが $\text{Al}_2\text{O}_3$ との複合酸化物( $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )を作ってい

この時のMAはAr雰囲気中で50時間アジテークを250 rpm 回転させて行い、原料は各元素の粉末(純度 $>99\%$ )を用いた。

得られたMA粉末に15 vol%の直径 $74\mu\text{m}$ のSiC ウイスカ、SiN ウイスカを夫々加え、ボールミルで10時間攪拌混合した。

この混合粉末を、Ni合金は $1000^{\circ}\text{C}$ で、純Cuは $780^{\circ}\text{C}$ で、Al合金は $440^{\circ}\text{C}$ で、Ti合金は $800^{\circ}\text{C}$ で夫々押出し、得られた押出材の組織を調べた。

この結果、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を6 wt%含むものは、いずれもMA粉末が-330メッシュと細かかったた酸素による汚染が多かった( $>3\%$ )。

一方、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を3 wt%含むものは、いずれもMA粉末が+250メッシュであったため酸素による汚染も少なかった( $<2\%$ )。

このことから、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を6 wt%含有させると多過ぎることが明らかとなった。

また、直径 $0.4\mu\text{m}$ 以下の $\text{Y}_2\text{O}_3$ を10 vol%しか含まないものでは、いずれも $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粒子間の

ることが明らかとなった。

#### (発明の効果)

以上詳述したように、本発明によれば、最近の高度な技術で必要とされる高機能部品の作成に適した高強度を有する新規な複合強化合金を提供することができる。

代 理 人	内 田 明
代 理 人	萩 原 晃 一
代 理 人	安 西 篤 夫